

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10208987 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 08 . 98**

(51) Int. Cl.

H01L 21/02

(21) Application number: **09027213**

(22) Date of filing: **27 . 01 . 97**

(71) Applicant: **KOMATSU ELECTRON METALS
CO LTD**

(72) Inventor: **SAISHOJI TOSHIAKI
NAKAMURA KOZO
TOMIOKA JUNSUKE**

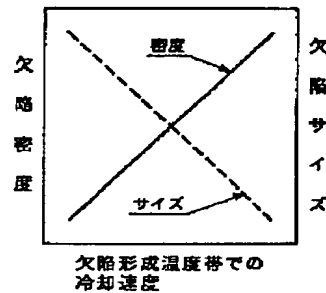
(54) **SILICON WAFER FOR HYDROGEN THERMAL
TREATMENT AND MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon wafer for hydrogen thermal treatment for improving the oxide film breakdown voltage of an Si wafer so as to bring the breakdown voltage effect down to a depth of $3\mu\text{m}$ or more from the wafer surface, and a manufacturing method thereof.

SOLUTION: At growing an Si single crystal by a CZ method, the cooling rate is set to $2.0^\circ\text{C}/\text{min.}$ or more in a grown-in defect-forming temp. range of $1150\text{--}1080^\circ\text{C}$ to produce a single crystal having an as-grown laser scattering topography defect (LSTD) density of $3.0 \times 10^6/\text{cm}^3$ or more or flow pattern defect (FPD) density of $6.0 \times 10^5/\text{cm}^3$ or more. Such a crystal has a small defect size enough to increase the defect-extinction rate owing to the heat treatment in an H-gas-contg. nonoxidative atmosphere to bring the H-heat treatment effect down to a depth of $3\mu\text{m}$ or more from the wafer surface.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-208987

(43)公開日 平成10年(1998)8月7日

(51)Int.Cl.⁹
H 0 1 L 21/02

識別記号

F I
H 0 1 L 21/02

B

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-27213

(22)出願日 平成9年(1997)1月27日

(71)出願人 000184713

コマツ電子金属株式会社
神奈川県平塚市四之宮2612番地

(72)発明者 最勝寺 俊昭

神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金
属株式会社内

(72)発明者 中村 浩三

神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金
属株式会社内

(72)発明者 富岡 純輔

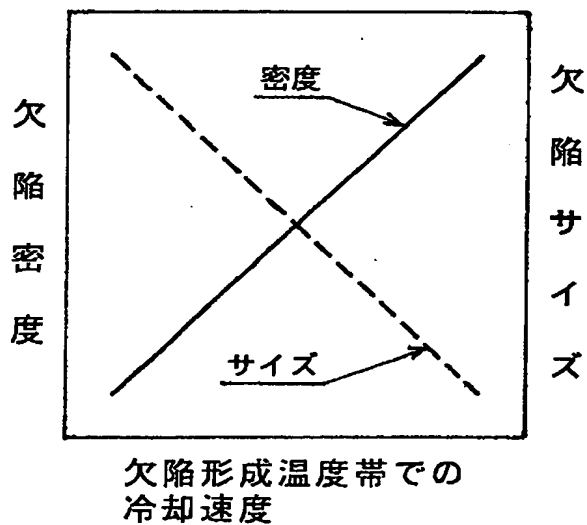
神奈川県平塚市四之宮2612 コマツ電子金
属株式会社内

(54)【発明の名称】 水素熱処理用シリコンウェーハ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 水素熱処理によりシリコンウェーハの酸化膜耐圧を向上させるに当たり、少なくともウェーハ表面から3 μ m以上の深さにまで前記耐圧特性の効果を及ぼすことができるような水素熱処理用シリコンウェーハ及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 CZ法によるシリコン単結晶の育成時、grown-in欠陥が形成される1150~1080℃の温度領域(欠陥形成温度帯)での冷却速度を2.0℃/min以上とし、as-grown時のLSTD密度が $3.0 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以上、又はFPD密度が $6.0 \times 10^5 / \text{cm}^3$ 以上の単結晶を製造する。このような単結晶は欠陥サイズが小さいため、水素ガスを含む非酸化性雰囲気中での熱処理により欠陥の消滅速度が増加し、水素熱処理の効果がウェーハ表面から3 μ m以上の深さにまで及ぶ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガスを含む非酸化性雰囲気中で熱処理を行う水素熱処理用シリコンウェーハであって、*as-grown*時のLSTD密度が $3.0 \times 10^5 / \text{cm}^3$ 以上、又はFPD密度が $6.0 \times 10^5 / \text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする水素熱処理用シリコンウェーハ。

【請求項2】 CZ法によるシリコン単結晶の育成時、 $1150 \sim 1080^\circ\text{C}$ の温度領域での冷却速度を $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 以上とすることを特徴とする水素熱処理用シリコンウェーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水素熱処理用シリコンウェーハ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子の基板には主として高純度のシリコン単結晶が使用されているが、その製造方法として、一般にCZ法が用いられている。CZ法においては、半導体単結晶製造装置内に設置したるつぼに塊状の多結晶シリコンを充填し、これを前記するつぼの周囲に設けた円筒状のヒータによって加熱、溶解して融液とする。そして、シードチャックに取り付けた種結晶を融液に浸漬してなじませた後、シードチャック及びるつぼを互いに同方向又は逆方向に回転しつつシードチャックを引き上げて、シリコン単結晶（以下CZ-Si単結晶という）を所定の直径及び長さで成長させる。

【0003】 近年、デバイス構造の微細化、高集積化に伴ってゲート酸化膜の耐压特性が特に重要視されるようになってきている。ゲート酸化膜の形成工程で酸化膜に取り込まれる欠陥を低減する手段として、特公平3-80338号公報によれば、シリコンウェーハの表面に熱酸化膜を形成する工程の直前に、水素ガスを含む非酸化性雰

* 囲気中で 1100°C 以上の温度で熱処理することが提案されている。前記水素熱処理によりシリコンウェーハ表面の自然酸化膜が除去され、不飽和結合に水素が結合される。

【0004】 また、シリコンウェーハに水素熱処理を施すと、CZ-Si単結晶の成長中に結晶内に形成された*grown-in*欠陥、たとえばLSTD (Laser Scattering Tomography Defects)、FPD (Flow Pattern Defects)、COP (Crystal Originated Particle) として検出されるウェーハ表層の八面体ボイド状結晶欠陥が消失し、その直後に形成した熱酸化膜は優れた酸化膜耐压特性を示すことが知られている。

【0005】 表1は、ドーパントとしてホウ素を添加した直径150mm、p型、結晶方位 $\langle 100 \rangle$ のCZ-Si単結晶について14水準の育成条件を用い、得られた各水準のCZ-Si単結晶インゴットから切り出したウェーハに鏡面研磨加工を施した後、酸化膜耐压を測定した結果をまとめた一覧表である。前記14水準の育成条件は、単結晶引き上げ時の炉内ホットゾーン、引き上げ速度が異なる。酸化膜耐压測定に際しては、前記ウェーハ上にMOSキャパシタを形成し、そのゲート電極に基板に対して電荷が蓄積状態になるように電界を $0.5 \text{ MV}/\text{cm}$ ステップで昇圧した。そして、MOSキャパシタに流れる電流値が $10 \mu\text{A}$ に達したときの電界を絶縁破壊電界とし、この値が $8 \text{ MV}/\text{cm}$ 以上と判定された素子を良品とした。また、表1には前記Cモード酸化膜耐压良品率をシリコンウェーハの鏡面研磨加工後、すなわち*as-grown*の状態と、100%の水素ガス雰囲気中で 1200°C 、1時間の熱処理を行う水素熱処理後及び水素熱処理を施したウェーハの表面を $3 \mu\text{m}$ 研磨後の状態について列挙した。

【0006】

【表1】

| No. | 酸化膜耐圧良品率 (%) | | |
|-----|--------------|--------|--------------|
| | as-grown | 水素熱処理後 | 3 μ m研磨後 |
| 1 | 39.2 | 100.0 | 43.1 |
| 2 | 34.5 | 100.0 | 45.3 |
| 3 | 43.0 | 99.0 | 43.7 |
| 4 | 30.4 | 100.0 | 36.2 |
| 5 | 52.1 | 98.2 | 57.1 |
| 6 | 55.3 | 96.0 | 63.6 |
| 7 | 34.2 | 99.8 | 44.8 |
| 8 | 27.6 | 100.0 | 99.2 |
| 9 | 36.4 | 97.2 | 97.8 |
| 10 | 24.8 | 100.0 | 99.5 |
| 11 | 19.0 | 100.0 | 100.0 |
| 12 | 20.4 | 99.0 | 95.2 |
| 13 | 23.7 | 98.5 | 96.0 |
| 14 | 22.5 | 100.0 | 98.8 |

【0007】表1に示すように、as-grownの状態ではCモード酸化膜耐圧良品率が20～55%程度に過ぎないが、特公平3-80338号公報で提案されている水素熱処理を施すと、酸化膜耐圧良品率はCZ-Si単結晶の育成条件にかかわらずほぼ100%近くまで向上している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記水素熱処理による効果がウェーハの表面からどの程度の深さにまで及んでいるか確認するため、水素熱処理ウェーハの表面を3 μ m研磨すると、No. 1～7のように酸化膜耐圧特性が著しく低下してas-grownの状態近くにまで戻ってしまうものと、No. 8～14のように水素熱処理の効果を維持しているものとに区分される。つまり、水素熱処理の効果がウェーハの極表面近傍のみに限られるものと、ウェーハ表面から深さ3 μ m以上に及ぶものとが存在することがわかった。

【0009】半導体デバイスの高集積化に伴って重要度を増しているウェーハ表層の完全性を考慮すると、表1におけるNo. 1～7のウェーハは水素熱処理の効果がウェーハの極表面近傍のみに限られているので、デバイス歩留りに悪影響を及ぼす可能性がきわめて高い。本発明は上記従来の問題点に着目してなされたもので、水素熱処理によりシリコンウェーハの酸化膜耐圧を向上させるに当たり、少なくともウェーハ表面から3 μ m以上の深さにまで前記耐圧特性の効果を及ぼすことができるような水素熱処理用シリコンウェーハ及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る水素熱処理用シリコンウェーハは、水素ガスを含む非酸化性雰囲気中で熱処理を行う水素熱処理用シリコンウェーハであって、as-grown時のLSTD密度が $3.0 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以上、又はFPD密度が $6.0 \times 10^5 / \text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする。

【0011】また、本発明に係る水素熱処理用シリコンウェーハの製造方法は、CZ法によるシリコン単結晶の育成時、1150～1080℃の温度領域での冷却速度を2.0℃/min以上とすることを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態及び実施例】grown-in欠陥は、融液からCZ-Si単結晶を成長させる過程で固化したシリコン単結晶が1150～1080℃の温度領域、すなわち欠陥形成温度帯を通過する際に形成されると考えられている。そして、grown-in欠陥の密度と欠陥のサイズは図1に示すように、欠陥形成温度帯における冷却速度が速いほど欠陥密度が高くなり、欠陥サイズが小さくなる逆相関の関係にあることが知られている。本発明では、水素熱処理用シリコンウェーハとして、as-grown時のLSTD密度が $3.0 \times 10^6 / \text{cm}^3$ 以上、又はFPD密度が $6.0 \times 10^5 / \text{cm}^3$ 以上のシリコンウェーハを用いることにしたので、このようなウェーハの欠陥サイズは小さいものとなる。水素熱処理による欠陥の消滅メカニズムは明確になっていないが、欠陥サイズが小さい場合は欠陥の消滅速度が

増加し、ウェーハの表面のみならず深さ方向に対しても水素熱処理の効果が現れるものと考えられる。これに対し、欠陥サイズが大きい場合は最表層の欠陥のみが消滅し、最表層より深い位置にある欠陥は消滅しないと推定される。

【0013】水素熱処理用シリコンウェーハとしてgrown-in欠陥密度が高く、従って欠陥サイズの小さいCZ-Si単結晶を得るには、図1から欠陥形成温度帯を通過する際の冷却速度を速くすればよいことがわかる。そこで、本発明に係る水素熱処理用シリコンウェーハの製造方法として、1150～1080℃の温度領域での冷却速度を2.0℃/min以上としたので、grown-in欠陥サイズの小さいCZ-Si単結晶を得ることができる。

【0014】次に、本発明に係る水素熱処理用シリコン*

(注)*1 V:結晶引き上げ速度(mm/min)
G:1150～1080℃での温度勾配(℃/mm)

| 区分 | No. | 3μm研磨後の酸化膜耐圧良品率(%) | LSTD密度(×10 ⁵ /cm ²) | FPD密度(×10 ⁵ /cm ²) | 冷却速度V×G*1(℃/min) |
|------|-----|--------------------|--|---|------------------|
| 従来技術 | 1 | 43.1 | 2.1 | 4.7 | 1.95 |
| | 2 | 45.3 | 1.8 | 3.2 | 1.52 |
| | 3 | 43.7 | 1.5 | 3.5 | 1.41 |
| | 4 | 36.2 | 2.5 | 5.7 | 1.84 |
| | 5 | 57.1 | 1.0 | 2.8 | 1.09 |
| | 6 | 63.6 | 0.7 | 1.9 | 0.85 |
| | 7 | 44.8 | 2.6 | 5.8 | 1.93 |
| 本発明 | 8 | 99.2 | 3.4 | 6.5 | 2.32 |
| | 9 | 97.8 | 3.6 | 6.2 | 2.14 |
| | 10 | 99.5 | 3.0 | 6.3 | 2.80 |
| | 11 | 100.0 | 5.1 | 8.2 | 3.80 |
| | 12 | 95.2 | 3.1 | 6.0 | 2.06 |
| | 13 | 96.0 | 3.4 | 6.1 | 2.45 |
| | 14 | 98.8 | 4.2 | 7.7 | 3.18 |

【0016】表2から明らかなように、水素熱処理前のLSTD密度が $3.0 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以上、又はFPD密度が $6.0 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以上であるNo. 8～14のシリコンウェーハは、表面を3μm研磨した後においても水素熱処理の効果が維持されている。No. 8～14のシリコンウェーハは、CZ-Si単結晶育成時において欠陥形成温度帯を通過する際の冷却速度が2.0℃/min以上で、No. 1～7のシリコンウェーハの冷却速度よりも速い。従って、図1から結晶中の欠陥サイズはNo. 8～14のシリコンウェーハの方がNo. 1～7のシリコンウェーハよりも小さいと推定され、水素熱処理によって欠陥の消滅速度が増加し、ウェーハの深さ方向での効果の差として現れたものと考えら

*ウェーハ及びその製造方法の実施例について説明する。

まず、表1に列举した14水準の水素熱処理用シリコンウェーハについて、酸化膜耐圧特性と強い相関を持つウェーハ表層近傍に存在するgrown-in欠陥(LSTD及びFPD)密度と、前記欠陥密度を左右するCZ-Si単結晶の育成条件、すなわちCZ-Si単結晶の育成時、grown-in欠陥が発生する1150～1080℃の温度領域を通過する際の冷却速度(単結晶引き上げ速度Vmm/minと、欠陥形成温度帯における温度勾配G℃/mmとの積)について調査した。その結果を表2に示す。なお、表2に記載した3μm研磨後の酸化膜耐圧良品率は、表1から転記した数字である。

【0015】

【表2】

れる。

【0017】上記結果から、水素熱処理ウェーハの表面を3μm研磨した後における酸化膜耐圧特性の良否は、grown-in欠陥密度及び結晶育成時1150～1080℃の温度領域における冷却速度によって決定されることを発見した。そして、grown-in欠陥密度の高いCZ-Si単結晶を得るには、単結晶育成時の冷却速度を2.0℃/min以上とすればよいことが判明した。

【0018】CZ-Si単結晶育成時の冷却速度を2.0℃/min以上とする本発明の製造方法によって、水素熱処理用として製造されたLSTD密度が $3.0 \times 10^5 / \text{cm}^2$ 以上、又はFPD密度が $6.0 \times 10^5 /$

cm³以上のシリコンウェーハを用いることにより、ウェーハの表面から深さ方向での水素熱処理の効果を拡大し、水素処理条件を変えことなく、高集積デバイス製作に不可欠な表層の無欠陥層を十分に確保することができる。

【0019】本発明による水素熱処理用シリコンウェーハの製造方法は、水素のみならず、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で熱処理を行うシリコンウェーハに対しても適用することができる。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、水素熱処理用シリコンウェーハとしてgrown-in欠陥密度が一定値以上のウェーハを用いることにしたので、〔半導体デバイスにとって重要な〕ゲート酸化膜の*

*形成に先立って実施する水素熱処理の効果を、シリコンウェーハの表面のみならずウェーハ表面から3μm以上の深さにまで及ぼすことができる。これにより、高集積化されるデバイスの製作に不可欠な無欠陥層を十分に確保することが可能となる。また、前記ウェーハの母体となるCZ-Si単結晶の製造方法として、grown-in欠陥形成温度帯通過時の冷却速度を一定値以上とすることにより、水素熱処理用シリコンウェーハに適した単結晶を容易に得ることができるとともに、CZ-Si単結晶の生産性が向上する。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】欠陥形成温度帯における冷却速度と欠陥密度、欠陥サイズとの関係を示す図である。

【図1】

